

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-276532

(43)Date of publication of application : 09.10.2001

(51)Int.Cl.

B01D 39/20

(21)Application number : 2000-093749

(71)Applicant : NICHIAS CORP

(22)Date of filing : 30.03.2000

(72)Inventor : TANAKA MINORU
KOIZUMI MASAHIRO
SASAKI HARUKO

(54) METHOD FOR PREPARING DUST COLLECTING FILTER

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for preparing a dust collecting filter which is lightweight and exhibits small pressure loss and resistance to thermal shock and by which products with a large diameter and in a continuous length can be easily prepared as strain hardly remains in the molded body and which has large bending strength and can simultaneously perform dust collection and denitrification as it can be treated at high temperature.

SOLUTION: The method for preparing a dust collecting filter related to the present invention is the method for preparing the dust collecting filter wherein after a slurry comprising an inorganic fiber, a ceramic powder, an inorganic binder and an organic substance is wet-molded, it is dried and calcined to obtain a ceramic porous body, which is then immersed into a tungsten compound water solution and a vanadium compound water solution and is impregnated with them and then, it is dried and calcined and the above described ceramic powder or the above described inorganic binder contains a titanium compound which generate titanium dioxide after calcination.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-276532

(P2001-276532A)

(43) 公開日 平成13年10月9日 (2001.10.9)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テーマコード* (参考)

B 0 1 D 39/20

B 0 1 D 39/20

D 4 D 0 1 9

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願2000-93749(P2000-93749)

(22) 出願日 平成12年3月30日 (2000.3.30)

(71) 出願人 000110804

ニチアス株式会社

東京都港区芝大門1丁目1番26号

(72) 発明者 田中 実

神奈川県横浜市鶴見区大黒町1-70 ニチ
アス株式会社鶴見研究所内

(72) 発明者 小泉 雅裕

神奈川県横浜市鶴見区大黒町1-70 ニチ
アス株式会社鶴見研究所内

(74) 代理人 100098682

弁理士 赤塚 賢次 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 集塵フィルターの製造方法

(57) 【要約】

【課題】 軽量で、圧力損失が小さく、熱衝撃に強く、成形体に歪みが残りに難いため大口径のものや長尺のものを容易に作製できると共に、曲げ強さが大きく、高温処理可能なためダストの集塵と脱硝とを同時に行える集塵フィルターの製造方法を提供すること。

【解決手段】 本発明に係る集塵フィルターの製造方法は、無機繊維、セラミック粉末、無機バインダー及び有機物を含むスラリーを湿式成形後、乾燥し、焼成して得られるセラミック多孔質体を、タングステン化合物水溶液及びバナジウム化合物水溶液に浸漬して含浸させ、乾燥し、焼成する集塵フィルターの製造方法であって、前記セラミック粉末又は前記無機バインダーは、焼成後酸化チタンを生成するチタン化合物を含むものである。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 無機繊維、セラミック粉末、無機バインダー及び有機物を含むスラリーを湿式成形後、乾燥し、焼成して得られるセラミック多孔質体を、タングステン化合物水溶液及びバナジウム化合物水溶液に浸漬して含浸させ、乾燥し、焼成する集塵フィルターの製造方法であって、前記セラミック粉末又は前記無機バインダーは、焼成後酸化チタンを生成するチタン化合物を含むものであることを特徴とする集塵フィルターの製造方法。

【請求項2】 前記焼成により酸化チタンを生成するチタン化合物が、チタニア粉末又はチタニアゾルであることを特徴とする請求項1記載の集塵フィルターの製造方法。

【請求項3】 前記スラリーは、前記無機繊維を40～90重量%、前記セラミック粉末を2～40重量%、前記無機バインダーを2～40重量%及び前記有機物を0.5～10重量%含むものであることを特徴とする請求項1又は2記載の集塵フィルターの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、火力発電所において発生する燃焼ガスのダストの集塵及び脱硝を同時に行う集塵フィルターの製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】火力発電所から排出される燃焼ガス中には、ダスト、窒素酸化物、硫黄酸化物等の汚染物質が含まれている。このため、燃焼ガスは、通常、ダストを除去する集塵工程と、窒素酸化物、硫黄酸化物等の汚染物質を除去する200～500℃程度の比較的高温で処理する脱硝工程とを経た後、大気中に排出されている。

【0003】集塵工程で用いられる装置としては集塵フィルターが知られており、集塵フィルターの種類としては、従来より主としてバグフィルターが用いられてきた。しかし、バグフィルターは材質がポリエステルで耐熱性が低いため、例えば800℃程度の高温の燃焼ガスを集塵工程のために200℃程度まで冷却する必要がある。このため、集塵工程後の燃焼ガスを脱硝工程に供する際には、集塵工程で一旦下げた燃焼ガスの温度を再び加熱して昇温する必要がある、熱効率が悪いという問題があった。

【0004】近年、熱効率を改善する集塵フィルターとして、耐熱性の高い多結晶セラミック焼結体からなる集塵フィルターが用いられるようになってきた。この集塵フィルターによれば、集塵工程で過剰に冷却する必要がなくなるため熱効率を向上させることができ、さらに耐摩耗性にも優れたものが得られる。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、この集塵フィルターは、比較的緻密質な多結晶セラミック焼結体からなるため、重い、圧力損失が大きい、熱衝撃に弱

く割れ易い、成形体に歪みが残りがちのため大口径のものや長尺のものを作製できない、多結晶体であるため曲げ強さが小さく割れ易い等の問題があった。

【0006】従って、本発明の目的は、軽量で、圧力損失が小さく、熱衝撃に強く、成形体に歪み残り難いため大口径のものや長尺のものを容易に作製できると共に、曲げ強さが大きく、高温処理可能なためダストの集塵と脱硝とを同時に行える集塵フィルターの製造方法を提供することにある。

10 【0007】

【課題を解決するための手段】かかる実情において、本発明者は鋭意検討を行った結果、集塵フィルターの骨格を形成するセラミック多孔質体の材料として無機繊維を用い、しかも酸化チタン、酸化タングステン及び酸化バナジウムを担持させて集塵フィルターを製造すれば、得られる集塵フィルターは軽量で、圧力損失が小さく、熱衝撃に強く、成形体に歪み残り難いため大口径のものや長尺のものを容易に作製できると共に、曲げ強さが大きく、燃焼ガス中のダストの集塵と脱硝とを同時に行うことが可能であることを見出し、本発明を完成するに至った。

20

【0008】すなわち、本発明は、無機繊維、セラミック粉末、無機バインダー及び有機物を含むスラリーを湿式成形後、乾燥し、焼成して得られるセラミック多孔質体を、タングステン化合物水溶液及びバナジウム化合物水溶液に浸漬して含浸させ、乾燥し、焼成する集塵フィルターの製造方法であって、前記セラミック粉末又は前記無機バインダーは、焼成後酸化チタンを生成するチタン化合物を含むものであることを特徴とする集塵フィルターの製造方法を提供するものである。

30

【0009】

【発明の実施の形態】本発明に係る集塵フィルターの製造方法は、無機繊維、セラミック粉末、無機バインダー及び有機物を含むスラリーを湿式成形後、乾燥し、焼成して得られるセラミック多孔質体を、タングステン化合物水溶液及びバナジウム化合物水溶液に浸漬して含浸させ、乾燥し、焼成する集塵フィルターの製造方法であって、前記セラミック粉末又は前記無機バインダーは、焼成後酸化チタンを生成するチタン化合物を含むものである。

40

【0010】セラミック多孔質体の焼成原料として用いられる無機繊維は、焼成後のセラミック多孔質体を軽量で、圧力損失が小さく、熱衝撃に強く、成形体に歪み残り難いため大口径のものや長尺のものを容易に作製できると共に、曲げ強さを大きくするために用いられるものである。該無機繊維としては、種々のセラミック繊維が挙げられるが、具体的には、例えば、SiO₂ 49重量%、Al₂O₃ 51重量%のセラミック繊維、ムライト繊維、アルミナ繊維、シリカ繊維等が挙げられる。このうち、SiO₂ 49重量%、Al₂O₃ 51重量%の

50

セラミック繊維及びムライト繊維は、耐熱性が高く、柔軟性に富み、安価であるため好ましい。

【0011】無機繊維は、平均繊維径が通常1～30 μ mである。上記無機繊維は、1種又は2種以上組み合わせて用いることができる。

【0012】セラミック多孔質体の焼成原料として用いられるセラミック粉末は、セラミック多孔質体における触媒又は触媒担体として用いられるものであると共に、セラミック多孔質体の強度、圧力損失、かさ密度等の物性を調整するためにも配合されるものである。該セラミック粉末としては、例えば、チタニア、シリカ、アルミナ等の結晶質又は非晶質物質の粉末が挙げられる。これらのうち、チタニアは無機繊維等と共に焼成されて生成したセラミック多孔質体中に脱硝の触媒成分及び触媒担体として存在し、燃焼ガスの脱硝を行うと共に、セラミック多孔質体の強度等の物性を調整するものである。また、シリカ及びアルミナは、セラミック多孔質体中に補強材として存在し、セラミック多孔質体の強度等の物性を調整すると共に、タングステン等の触媒の担体としても作用するものである。

【0013】セラミック粉末のうちチタニア粉末は、平均粒径が通常0.1～5 μ m、好ましくは0.1～1 μ mである。該平均粒径が該範囲内にあると、比表面積が大きく触媒と窒素酸化物との接触確率が高くなるため好ましい。また、セラミック粉末のうちチタニア粉末以外のものは、平均粒径が通常0.1～20 μ mである。該平均粒径が該範囲内にあると、チタニア粉末以外のセラミック粉末が無機繊維間に入り込み、集塵フィルターを補強する効果があるため好ましい。上記セラミック粉末は、1種又は2種以上組み合わせて用いることができる。

【0014】セラミック多孔質体の焼成原料として用いられる無機バインダーは、セラミック多孔質体の焼成工程において軟化し、無機繊維やセラミック粉末を融着するために用いられるものである。該無機バインダーとしては、例えば、コロイダルシリカ、アルミナゾル、チタニアゾル等が挙げられる。これらのうち、コロイダルシリカ及びアルミナゾルは、耐熱性が高く、安価で、様々なpH値を有するスラリーに使用してもスラリー中でコロイダルシリカやアルミナゾルがゲル化しないため製造し易く好ましい。また、チタニアゾルは、無機繊維等を融着すると共に、脱硝の触媒成分としても用いられるため好ましい。上記無機バインダーは、1種又は2種以上組み合わせて用いることができる。

【0015】セラミック多孔質体の焼成原料として用いられる有機物は、焼成の際に消失することにより、無機繊維、セラミック粉末及び無機バインダーが焼成するセラミック多孔質体の空隙の大きさやその量を調整するために用いられる。該有機物としては、例えば、バルブ、PVA、PET等の有機繊維が挙げられ、これらのう

ち、バルブが安価であるため好ましい。上記有機物は、1種又は2種以上組み合わせ用いることができる。

【0016】本発明に係る集塵フィルターの製造方法では、まず、上記無機繊維、セラミック粉末、無機バインダー及び有機物を含むスラリーを調製する。スラリーを調製する際の原料の投入順序としては、初めに無機繊維を水中で開繊させておき、その後他の原料を投入するようにすると、時間のかかる開繊を速やかに終えることができるため好ましい。

10 【0017】スラリー中における無機繊維の配合量は、無機繊維、セラミック粉末、無機バインダー及び有機物の合計量に対し、通常40～90重量%、好ましくは50～85重量%である。無機繊維の配合量が該範囲内にあると最終製品である集塵フィルターの圧力損失を低くできるため好ましい。

20 【0018】スラリー中におけるセラミック粉末の配合量は、無機繊維、セラミック粉末、無機バインダー及び有機物の合計量に対し、通常5～40重量%、好ましくは10～30重量%である。セラミック粉末の配合量が該範囲内にあると、圧力損失が小さいと共に強度が高くなり圧力損失と強度とのバランスに優れるため好ましい。

【0019】スラリー中における無機バインダーの配合量は、無機繊維、セラミック粉末、無機バインダー及び有機物の合計量に対し、通常2～40重量%、好ましくは10～30重量%である。無機バインダーの配合量が該範囲内にあると、圧力損失が小さいと共に強度が高くなり圧力損失と強度とのバランスに優れるため好ましい。

30 【0020】本発明に係る製造方法においては、焼成後酸化チタンを生成するチタン化合物がセラミック粉末又は無機バインダーのいずれか一方又は両方に含まれる。スラリー中における上記チタン化合物の合計量の配合量は、無機繊維、セラミック粉末、無機バインダー及び有機物の合計量に対し、通常10～50重量%、好ましくは20～40重量%である。チタン化合物の配合量が該範囲内にあると触媒性能の点から好ましい。

40 【0021】該スラリー中における有機物の配合量は、無機繊維、セラミック粉末、無機バインダー及び有機物の合計量に対し、通常0.5～10重量%、好ましくは1～5重量%である。有機物の配合量が該範囲内にあると空隙率が大きくなり圧力損失を小さくできるため好ましい。なお、スラリーには、必要により、成形助剤、分散剤、保水剤等を配合することができる。

50 【0022】次に、上記スラリーを湿式成形する。湿式成形の方法としては、例えば、成型型に流し込む方法、モールドを用いて吸引脱水する方法等が挙げられ、これらのうち、モールドを用いて吸引脱水する方法は、ニアネット成形できるために原料の無駄がなく経済的であるため好ましい。この成形体は湿潤状態であるため、次に

乾燥する。乾燥方法としては、特に限定されず、例えば、送風乾燥、熱風乾燥、遠赤外線乾燥、真空乾燥、高周波乾燥等のいずれの方法をも採用できるが、特に乾燥時間が短く低コストである熱風乾燥が好ましい。

【0023】さらに、得られた乾燥体を焼成して、乾燥体中の有機物を消失させ、セラミック多孔質体を得る。焼成温度としては、通常400～600℃、好ましくは450～550℃である。焼成温度が該範囲内であると比表面積の大きいアナターゼ型の酸化チタンが得られるため好ましい。なお、焼成温度が該範囲外であると比表面積の小さいルチル型の酸化チタンが得られるため好ましくない。また、焼成時間、すなわち該温度になつてからの時間としては、通常30分～5時間、好ましくは2～4時間である。焼成時間が該範囲内にあると必要十分な時間でバインダーの硬化を十分に行え低コストであるため好ましい。

【0024】次に、得られたセラミック多孔質体を、タングステン化合物水溶液及びバナジウム化合物水溶液に浸漬して含浸させる。タングステン化合物及びバナジウム化合物としては、特に限定されないが、水への溶解度、安定性、安価であること等からタングステン化合物としてはメタタングステン酸アンモニウム、バナジウム化合物としてはシュウ酸バナジルが好ましい。

【0025】セラミック多孔質体を、タングステン化合物水溶液及びバナジウム化合物水溶液に浸漬して含浸させた後は、これを乾燥させる。乾燥方法としては特に限定されず、例えば、送風乾燥、熱風乾燥、遠赤外線乾燥、真空乾燥、高周波乾燥等のいずれの方法をも採用できるが、含浸したタングステン化合物及びバナジウム化合物のマイグレーションを抑制するため高周波乾燥が好ましい。高周波乾燥としては、具体的には、電子レンジ等と同様に高周波を照射して被乾燥物を加熱して乾燥する装置を用いる方法が挙げられる。乾燥終了後は、さらに焼成してタングステン化合物を酸化して、酸化タングステンにする。焼成温度としては、通常500～600℃、好ましくは500～550℃で、焼成時間としては、通常30分～5時間、好ましくは2～3時間である。焼成温度及び焼成時間が該範囲内にあるとタングステン化合物の酸化状態及びTiO₂の比表面積を大きく維持することができるため好ましい。

【0026】上記本発明に係る製造方法で得られる集塵フィルターは、無機繊維、セラミック粉末、無機バインダー及び有機物を湿式成形後、焼成して得られるセラミック多孔質体に、酸化チタン、酸化タングステン及び酸化バナジウムが担持されており、通常前記酸化チタンを5～60重量%、前記酸化タングステンを2～40重量%及び前記酸化バナジウムを0.1～10重量%含むものであり、好ましくは前記酸化チタンを30～50重量%、前記酸化タングステンを10～25重量%及び前記酸化バナジウムを0.3～5重量%含むものである。

【0027】本発明で得られる集塵フィルターは、かさ密度が150～300kg/m³、引張強度が2.0～5.0kgf/cm²、圧力損失が流速5cm/secの条件で20～100mmH₂Oである。

【0028】本発明で得られる集塵フィルターは、火力発電所において発生する燃焼ガス中のダストの集塵と脱硝とを同時に行う集塵フィルターとして使用できる。

【0029】

【実施例】次に、実施例を挙げて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0030】実施例1、2

表1に示す配合量でセラミック繊維を水300lに分散させ、攪拌機を用いて十分に攪拌しスラリーを得た。このスラリーに表1に示す配合量でコロイダルシリカ、アルミナゾル、チタニア粉末及びデンプンを投入し、アルモニア水を加えてpHを8に調整した後、ポリアクリルアミド系凝集剤を加えて全成分を凝集させた。この全成分が凝集しているスラリーをモールド成型型に流し込み、吸引脱水して内径300mm、厚さ15mm×長さ2mの成形体を得た。この成形体を110℃で熱風乾燥し、得られた乾燥体を400℃で2時間焼成した。得られた焼成体を、表2に示す濃度のメタタングステン酸アンモニウム水溶液及びシュウ酸バナジル水溶液にこの順に含浸させた後高周波乾燥して、焼成体にタングステン化合物及びバナジウム化合物を担持させた。次に、高周波乾燥した焼成体を、550℃で3時間焼成して担持したタングステン化合物及びバナジウム化合物を酸化させ、集塵フィルターを得た。この集塵フィルターについて、かさ密度、圧力損失及び脱硝率を測定した。集塵フィルターの組成及び物性等について表3に示す。表3中、圧力損失はガス流速5cm/secの条件下における集塵フィルターの入口圧と出口圧との圧力差を示す。なお、本発明において脱硝率は以下の条件で測定した。

・脱硝率の測定条件：下記条件で下記組成のガスを集塵フィルターを通して通過後のNOの濃度を測定し、
脱硝率(%) = $1 - (\text{通過後のNO濃度} / \text{通過前のNO濃度}) \times 100$
より脱硝率を求めた。

反応温度	350℃
SV	1000/hr
ガス成分濃度	NO 200ppm
	NH ₃ 200ppm
	O ₂ 10%
	H ₂ O 10%
	N ₂ バランス

【0031】

【表1】

スラリーの配合		実施 例 1	実施 例 2	比較 例 1
無機繊維	セラミック繊維 ^{*1}	2450	1940	—
セラミック 粉末	チタニア粉末 ^{*2}	340	850	340
	シリカ粉末 ^{*3}	—	—	1190
	アルミナ粉末 ^{*4}	—	—	1260
無機バインダー	コロイダルシリカ アルミナソル	340 70	340 70	340 70
有機物	デンプン	100	100	100
水 (1)		300	300	300

※表中、水以外の単位は(g) である。

* 1 セラミック繊維の組成：SiO₂ 49重量%、Al₂O₃ 51重量%
平均繊維径 4 μm

* 2 平均粒径 1 μm

* 3 平均粒径 5 μm

* 4 平均粒径 3 μm

【0032】

【表 2】

触媒原料の水溶液の濃度	実施 例 1	実施 例 2	比較 例 1
メタタングステン酸アンモニウム 水溶液のWO ₃ 換算濃度 (g/l)	80	80	80
シュウ酸バナジル水溶液のV ₂ O ₅ 換算濃度 (g/l)	5	5	5

【0033】

【表 3】

	実施例 1	実施例 2	比較例 1
集塵フィルターの組成			
SiO ₂ 重量%	48.0	39.5	46.1
Al ₂ O ₃ 重量%	39.6	30.4	33.6
TiO ₂ 重量%	9.2	25.3	15.0
WO ₃ 重量%	2.9	4.3	5.1
V ₂ O ₅ 重量%	0.3	0.5	0.2
集塵フィルターの物性			
かさ密度 kg/m ³	0.231	0.255	0.627
圧力損失 mmH ₂ O	44	49	—
引張強度 kgf/cm ²	2.7	3.1	—
脱硝率 %	98	98	—

【0034】比較例1

表1に示す配合量のチタニア粉末、シリカ粉末、アルミナ粉末、コロイダルシリカ、アルミナゾル及びデンプンを水と共に混練機で混練し、混練物を内径300mm、厚さ30mm×長さ2.4mの型に入れた後、型から出して、得られた成形体を110℃で16時間乾燥後、500℃で3時間焼成した。得られた焼成体はクラックが生じて破壊していた。得られた焼成体を、表2に示す濃度

のメタタングステン酸アンモニウム水溶液及びシュウ酸バナジウム水溶液にこの順に含浸させた後高周波乾燥して、焼成体にタングステン化合物及びバナジウム化合物を担持させた。次に、高周波乾燥した焼成体を、550℃で3時間焼成して担持したタングステン化合物及びバナジウム化合物を酸化させ、集塵フィルターを得た。この集塵フィルターの組成について表3に示す。なお、集塵フィルターは成形後の焼成でクラックが生じて破壊したため物性等の測定はできなかった。

10 【0035】

【発明の効果】本発明に係る集塵フィルターの製造方法は、材料が無機繊維を含むため、脱水成型などの湿式成型後に焼成する際に変形や割れなどが生じ難く、長さが数mに及ぶような長尺のものや大口径のものを容易に製造することができる。また、本発明で得られる集塵フィルターは、構成材料の一部が無機繊維としたため、セラミック粉末を焼結する場合に比較して嵩高く軽量化することができると共に、柔軟性、撓み性を向上させることができる。このため、圧力損失が小さいと共に、大口径で長尺の排ガス処理能力が高く、且つ、ダストの集塵と脱硝とを同時に行える集塵フィルターが得られる。また、本発明で得られる集塵フィルターによれば、従来の集塵工程及び脱硝工程を同時に行えるため、これらの工程に使用される装置をコンパクトにでき、装置のコストダウンが可能になる。

20

フロントページの続き

(72)発明者 佐々木 晴子
神奈川県横浜市鶴見区大黒町1-70 ニチ
アス株式会社鶴見研究所内

Fターム(参考) 4D019 AA01 AA03 BA05 BB06 BC07
BC12